



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 196 54 745 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 20/22**  
A 61 L 15/60

21 Aktenzeichen: 196 54 745.8  
22 Anmeldetag: 30. 12. 96  
43 Offenlegungstag: 2. 7. 98

DE 196 54 745 A 1

71 Anmelder:

Lechner, M.D., Prof. Dr., 49076 Osnabrück, DE;  
Lazik, W., Dipl.-Chem., 49076 Osnabrück, DE; CHP  
Carbohydrate Pirna GmbH & Co. KG i.G., 01796  
Pirna, DE

74 Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,  
81541 München

72 Erfinder:

Lechner, Manfred Dieter, Prof. Dr., 49076  
Osnabrück, DE; Lazik, Waldemar, Dipl.-Chem.,  
49076 Osnabrück, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 42 06 856 A1

EP 06 70 180 A1

Ullmanns Encyklopädie d. techn. chemie, 4.Aufl.,  
Bd.22 (1983), S.194,195,198,202,203;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Biologisch abbaubares Absorptionsmittel

- 57 Festes Absorptionsmittel für Wasser, wäßrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, erhältlich durch Vernetzung eines ionischen carboxylhaltigen Polysaccharid-Derivats in Gegenwart von 10-80 Gew.-% Wasser (bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) bei 110-180° C. Das feste Absorptionsmaterial zeichnet sich dadurch aus, daß es zu 100 Prozent aus biologisch abbaubaren nachwachsenden Rohstoffen besteht und die Anforderungen an solche Materialien bei beispielsweise Hygieneartikeln oder medizinischen Artikeln erfüllt.

DE 196 54 745 A 1

Die Erfindung betrifft vernetzte Polysaccharidderivate und die Herstellung von Absorptionsmaterialien, die vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und somit grundsätzlich vollständig biologisch abbaubar sind. Diese Absorptionsmaterialien können schnell wäßrige Flüssigkeiten in einem großem Umfang aufnehmen und binden. Der Nutzen beruht auf ihrer Verwendung zur Herstellung von wasserspeichernden Mitteln für den einmaligen Gebrauch in Hygieneartikeln, Tierhygieneartikeln, von Feuchteschutz in Verpackungsmaterialien usw.

Absorptionsmittel mit hohem Absorptionsvermögen für wäßrige Flüssigkeiten sind seit längerem bekannt. Sie basieren nicht auf nachwachsenden Rohstoffen und gehören zu den vollsynthetischen Absorptionsmitteln aus Erdölprodukten. Dazu zählen beispielsweise vernetzte synthetische Polymere und Copolymere auf Basis von Acryl- oder Methacrylsäure (US-PS 4 018 951). Diese bekannten synthetischen Absorptionsmittel sind praktisch wasserunlöslich, absorbieren das Vielfache ihres Gewichtes an wäßrigen Flüssigkeiten und sind biologisch kaum abbaubar.

Weiterhin werden gemäß DE-OS 42 06 856 Abmischungen von Polysacchariden, Polyacrylaten, diversen Hilfsstoffen (z. B. Fasern) und zusätzlichen Vernetzern (z. B. Zugabe von Boraten nach der Komponentenvermischung) vorgeschlagen, wobei das Polyacrylat immer den Hauptabsorber darstellt. Die Polysaccharide werden als Bausteine für die Absorbermaterialien gesehen, um biologisch abbaubare Komponenten zu erhalten.

In den bisher, nach dem heutigen Stand der Technik, beschriebenen Verfahren besitzen die Polysaccharide keinen entscheidenden Beitrag als Absorber.

In der US-A-4 959 341 wird die Herstellung eines auf Carboxymethylcellulose basierenden Absorbers beschrieben, der aus einer Mischung von Carboxymethylcellulose, Cellulosefasern, einer hydrophoben Komponente und  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OOCCH}_3 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$  als Vernetzer besteht, wobei der Boratvernetzer eine Vernetzung der Carboxymethylstärke erst während der Flüssigkeitsaufnahme bewirkt. Diese Absorber besitzen gute Absorptionseigenschaften, zeigen aber ein nachteiliges Gelblocking (d. h. beim Kontakt mit Wasser verkleben die äußeren Schichten des Absorbers und verhindern ein weiteres Vordringen in den Absorber). Zudem werden diese Absorber durch mechanische Belastungen, wie Abseibung oder Förderung, leicht entmischt, so daß sie nicht mehr als homogenes Produkt vorliegen, was ihre Einsatzmöglichkeiten einschränkt.

Die natürlichen Quellmittel aus Polysacchariden spielen als Absorptionsmaterial für wäßrige Flüssigkeiten nur eine untergeordnete Rolle, da sie ein geringes Absorptionsvermögen aufweisen. Eine Zusammensetzung aus Pektin (15–60%) und Cellulosematerial (15–80%) absorbiert nur die zwei- bis fünffache Menge an wäßrigen Flüssigkeiten gegenüber dem üblichen Zellstoffmaterial. Vorteilhaft ist dagegen die biologische Abbaubarkeit solcher nativen Quellmittel, da die natürlichen Polymere, wie Cellulose, Stärke, Proteine, sowie ihre Derivate in biologischen Systemen in relativ kurzer Zeit abgebaut werden.

Bei der Entwicklung von Absorbentien (insbesondere Superabsorbentien) steht nicht nur ein sehr hohes freies Quellvermögen, auch Free Swelling Capacity (FSC) genannt, im Vordergrund, sondern kommt es auch auf die Gelfestigkeit an. Absorptionskapazität (freie Quellkapazität) und Gelfestigkeit stellen jedoch bei einem vernetzten System gegenläufige Eigenschaften dar, wie es z. B. in US-PS Re 32 649 beschrieben ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Es muß aber ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Anwendung derartiger Absorber die Flüssigkeitsaufnahme und der Flüssigkeitstransport gewährleistet sind. Es kommt nicht nur darauf an, daß der Absorber Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung einer Belastung zurückhalten kann, nachdem der Absorber frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten gegen einen gleichzeitigen Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten bei Hygieneartikeln geschieht, wenn eine Person auf einem Sanitätsartikel sitzt oder liegt oder es durch Körperbewegungen zur Entwicklung von Scherkräften auf das Absorbergel kommt. Bei auftretenden Scherkräften ist die Gelfestigkeit von besonderer Bedeutung.

Es besteht somit ein Bedürfnis nach Absorptionsmitteln mit höheren Absorptionskapazitäten für wäßrige Flüssigkeiten und höheren Gelfestigkeiten, die gleichzeitig vollständig biologisch abbaubar sein sollen, die die zuvor beschriebenen Mängel nicht aufweisen, sich insbesondere für den Einsatz in Einwegartikeln eignen und die folgenden Voraussetzungen erfüllen:

- I. Die Absorber sollen vollständig aus Derivaten nativen Ursprungs bestehen.
- II. Die trockenen Absorber sollen eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen.
- III. Die Absorber sollen eine vergleichsweise hohe Aufnahmegeschwindigkeit und Absorptionskapazität für wäßrige Flüssigkeiten besitzen.
- IV. Die Absorber sollen im gequollenen Zustand eine ausreichend hohe Gelstabilität aufweisen und die Absorberkörner weitgehend separiert, in einzelnen Partikeln vorliegen.
- V. Die Absorber dürfen nicht zum Gelblocking neigen.
- VI. Die Absorber sollen eine genügend hohe Absorptionskapazität unter Belastung nach freier Quellung und unter Druck während der Quellung für wäßrige Flüssigkeiten besitzen.
- VII. Die Absorber sollen weitgehend und in einem angemessenen Zeitraum biologisch abbaubar sein.
- VIII. Die Absorber sollen im trockenen Zustand eine gute Lagerstabilität aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß sich Absorbermaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen mit sehr wenig Lösemittel (Wasser) einfach und schnell herstellen lassen, und zwar unter Verwendung einer Ausgangsmischung, die im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen besteht:

- Ein ionisches carboxylgruppenhaltiges Polysaccharid-Derivat, oder eine Mischung aus mehreren ionischen oder teilneutralisierten Polysaccharid-Derivaten.

- Gegebenenfalls mehrfach funktionelle Vernetzer, vorzugsweise mehrbasige organische Säuren.
- Wenig Wasser (10–80 Gew.-% bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) als Homogenisierungsmittel in der Ausgangsmischung (geringerer Anteil als von den Feststoffkomponenten Polysaccharid und Vernetzer) bei relativ kurzer Herstellungszeit oder Reaktionszeit.

5

Aufgrund der nativen Herkunft enthalten die erhaltenen Absorber keine bedenklichen Restmonomere wie die Absorber auf Polyacrylatbasis. Die erfindungsgemäßen Absorber besitzen eine vergleichsweise hohe Aufnahmekapazität und Absorptionsgeschwindigkeit für wäßrige Flüssigkeiten (auch unter Druck). Sie zeigen keine Neigung zum Gelblocking (d. h. beim Kontakt mit Wasser verkleben die äußeren Schichten des Absorbers nicht und verhindern nicht ein weiteres Vordringen der Flüssigkeit in den Absorber) und sind mechanisch stabil. In gequollenem Zustand separieren sie weitgehend in einzelne Partikel, sie sind nicht wäßig und weisen eine hohe Gelstabilität auf. Diese Eigenschaften können individuell mit dem Vernetzungsgrad eingestellt werden.

10

Gegenstand der Erfindung ist also ein festes Absorptionsmittel für Wasser, wäßrige Lösungen und/oder Körperflüssigkeiten, welches durch Vernetzung eines ionischen carboxylgruppenhaltigen Polysaccharid-Derivats in Gegenwart von 10–80 Gew.-% Wasser (bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) bei 110–180°C erhältlich ist. Üblicherweise wird die Vernetzung über einen Zeitraum von 15 bis 60 min durchgeführt. Im Falle der Umsetzung in einem Mikrowellengerät können beträchtlich kürzere Reaktionszeiten realisiert werden; beispielsweise im Sekundenbereich. Wegen der erfindungsgemäß eingesetzten Temperatur wird regelmäßig zugleich eine Trocknung des Produktes stattfinden. Die Trocknung kann aber auch in einem separaten Schritt durchgeführt werden, gegebenenfalls bei geringerer Temperatur, z. B. nachdem die Vernetzungsreaktion zu etwa 80% abgeschlossen ist. Prinzipiell eignen sich alle ionischen Polysaccharid-Derivate, die sich kovalent vernetzen lassen. Hierzu zählen insbesondere Carboxymethyl- bzw. Carboxy-Derivate von Stärke-, Cellulose-, Guaran, Johannisbrotkernmehl-, Amylose- und Amylopektin, z. B. Carboxymethyl-Stärke, Carboxy-Stärke, Dicarboxy-Stärke, Tricarboxy-Stärke, Carboxymethylamylopektin, Carboxymethylamylose, Carboxymethylguaran oder Carboxymethylcarotin in teil- oder vollneutralisierter Form. Die Polysaccharid-Derivate sollten einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von weniger als drei aufweisen, bevorzugt im Bereich von 0,3–2,0 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,3–1,5. Vollneutralisierte Polysaccharide lassen sich besonders einfach mit mehrfach funktionellen Vernetzern vernetzen. Bevorzugt werden zu diesem Zwecke Dicarbon-, Tricarbon- oder Polycarbonsäuren und/oder deren Anhydride oder teilneutralisierte Salze eingesetzt, z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Itaconsäure, Sebacinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Furandicarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Polyacrylsäure usw. Im Falle von teilneutralisierten ionischen Polysacchariden kann man auch ohne Vernetzerzusatz arbeiten. Der Vernetzer wird üblicherweise in einer Konzentration von 0,001 bis 0,4 Mol (bezogen auf 1 Mol Polysaccharid-Derivat), bevorzugt 0,005 bis 0,15 Mol, eingesetzt. Im Falle von teilneutralisierten Polysaccharid-Derivaten, d. h. ohne Vernetzer, hat sich ein molares Verhältnis der Säuregruppen (H-Form) zu freien Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) von 0,003 bis 0,2 bewährt.

15

20

25

30

Erfindungsgemäß wird also ein Absorptionsmittel oder auch Quellmittel für Wasser, wäßrige Lösungen und Körperflüssigkeiten erhalten, das zu 100% aus biologisch abbaubaren nachwachsenden Rohstoffen bestehen kann. Die Hauptkomponente dieses Absorptionsmittels ist eine Polymerzusammensetzung, die aus dem vernetzten ionischen carboxylgruppenhaltigen Polysaccharid-Derivat besteht. Es kann aber auch eine Mischung aus mehreren ionischen Polysaccharid-Derivaten vorliegen. Weiterhin können zusätzlich zu den vernetzten Polysaccharid-Derivaten andere native Polysaccharide zum Einsatz gelangen, wie beispielsweise Xanthan, Alginsäure, Pektin, Pektinsäure, Guaran, Tragant, Karaya, Carrageenane oder Gummi Arabicum.

35

40

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der zuvor erwähnten Absorptionsmittel und/oder Quellmittel. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vollneutralisierte ionische Polysaccharid-Derivate mit einem Vernetzer und/oder teilneutralisierte ionische Polysaccharid-Derivate ohne Vernetzer mit Wasser (oder einem anderen geeigneten polaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol) in einer dafür geeigneten Mischvorrichtung vermischt bzw. angeteigt. Die Wassermenge sollte etwa 10–80 Gew.-% (bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) betragen. Vorzugsweise wird eine Wassermenge von 30–60 Gew.-% eingesetzt. Die Mischung oder Anteile wird dann bei 110–180°C, vorzugsweise bei 130–160°C, vernetzt. Bei der hier angegebenen Temperatur findet zugleich eine Trocknungsreaktion statt, die sich für die spätere Konfektionierung zu einem festen Absorptionsmittel als günstig erwiesen hat. Der Zeitraum für die Vernetzung und Trocknung beträgt üblicherweise 5–60 min, bevorzugt 15–30 min. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also die Herstellung eines besonders vorteilhaften Produktes in besonders einfacher und umweltschonender Weise.

45

50

Als besonders bevorzugt hat sich herausgestellt, die Vernetzung und Trocknung in einem Mikrowellengerät durchzuführen. Hierbei beträgt die für die Vernetzung notwendige Reaktionszeit üblicherweise lediglich 10–200 sec.

Darüber hinaus hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die Vermischung der Polysaccharid-Derivate in trockenem bzw. in leicht angefeuchtetem bis gequollenem Zustand mit gegebenenfalls Vernetzer und Wasser in einer mechanischen Mischeinrichtung vorzunehmen, beispielsweise einem Trogknetter, Einwellenmischer, Einschneckenextruder, Zweiwellenmischer mit gleichläufiger und gegenläufiger Doppelschnecke, Zweiwellendurchlaufknetter, kontinuierlichem Mehrwellengerät (beispielsweise Vierschneckenextruder) usw.

55

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des zuvor beschriebenen Absorptionsmaterials zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen, insbesondere von wäßrigen Körperflüssigkeiten wie Urin oder Blut, in absorbierenden Wegwerferzeugnissen für hygienische, chirurgische und andere medizinische Zwecke wie Babywindeln, Inkontinenzartikeln, Tampons und Damenbinden. Das erfindungsgemäße Absorptionsmaterial läßt sich aber auch zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen in technischen Produkten einsetzen, beispielsweise in Kabelummantelungen, Tierhygieneartikeln, Verpackungsmaterialien, Pflanzenkulturgefäßen, zur Bodenverbesserung usw. Darüber hinaus eignet sich das Absorptionsmaterial zur nachfolgenden gesteuerten Abgabe von absorbiertem Wasser sowie gegebenenfalls von in dem wäßrigen Polysaccharid-Gel gelösten oder gebundenen Substanzen (beispielsweise Nähr- oder Wirkstoffe) an eine Umgebung, wie biologische Systeme, Saatgut, Pflanzen

60

65

oder Mikroorganismen. Stärker vernetzte Produkte mit höherem Substitutionsgrad eignen sich auch als Ionentauscher (biologisch abbaubar) oder als Mittel zur Abwasserbehandlung.

Wie bereits oben ausgeführt, eignen sich alle ionischen Polysaccharid-Derivate, die sich kovalent vernetzen lassen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polysaccharid-Derivate. Im Falle von Stärke-, Cellulose-, Guaran-, Johannisbrotkernmehl-, Amylose- und Amylopektin-Derivaten muß der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) kleiner als drei sein, sonst wären keine freie Vernetzungsstellen vorhanden oder es müßten zu der entsprechenden H-Form ausgewählte Dirole oder Polyole als Vernetzungsmittel verwendet werden (z. B. Sorbit). Vorzuziehen sind die Carboxymethyl-Derivate und die Carboxy-Derivate in ihrer voll- oder teilneutralisierten Form, insbesondere die Carboxymethylstärke und die Carboxystärken, vorzugsweise mit einem DS von 0,3–2. Die nativen ionischen Polysaccharide, wie Carrageenane, Alginsäure, Pektinsäure, Traganth, Karaya, Ghatti, Gummi Arabicum, Xanthan usw., lassen sich schlechter vernetzen, sind wenig temperaturbeständig und zudem viel teurer. Bei gleichen Vernetzermengen lassen sich Carboxymethylstärke (CMS) und -amylopektin (CMAp) sehr gut, Carboxymethylamylose (CMAm) gut, Carboxymethylguaran (CMG) weniger gut und Carboxymethylcellulose (CMC) schlecht vernetzen, was der allgemeinen Reaktivität der jeweiligen Polysaccharide entspricht.

Polysaccharidether, insbesondere Celluloseether, sind seit längerem bekannt. Methoden zu ihrer Herstellung finden sich in den allgemeinen Handbüchern für Kohlenhydrate z. B. von R.L. Whistler (Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, New York und London, Vol. IV, S. 304–312, 1964).

Zur Herstellung des unlöslichen Produktes wird bevorzugt eine kovalente Vernetzung der Polysaccharidderivate mit organischen Säuren durchgeführt. Bei Verwendung von teilneutralisierten Carboxymethylstärken erfolgt die Vernetzung über die nicht neutralisierten Carboxylgruppen der Moleküle und eine zusätzliche Verwendung von mehrbasigen Säuren bewirkt lediglich eine stärkere Vernetzung. Die Vernetzungen erfolgen über Esterbindungen, die für eine biologische Abbaubarkeit vorteilhaft sind. Es sind die folgenden Vernetzungsmittel geeignet: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Itaconsäure, Sebacinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Furandicarbonsäure und Butantetracarbonsäure. Diese Säuren sind überwiegend auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen herstellbar. Die Dicarbonsäuren zeigen ähnliche Vernetzungseigenschaften und ähneln dem Natriumdihydrogencitrat (Citronensäure zu 1/3 teilneutralisiert), woraus sich dann analoge Produkteigenschaften ergeben.

Die Anhydride dieser Säuren direkt einzusetzen ist weniger vorteilhaft, da sie sich in Wasser unzureichend lösen und die Homogenisierung der Komponenten nicht ausreichend gelingt.

Für gute bis sehr gute Gelstärken sind nicht teilneutralisierte Säuren einzusetzen, vorzugsweise Bernsteinsäure, Citronensäure, Glutarsäure und Butantetracarbonsäure. Dies ist damit zu erklären, daß diese Säuren während der Reaktion (bzw. Erhitzungsperiode) Anhydride bilden können, die schnelle und umfangreicher reagieren, d. h. vernetzen. Im Gegensatz zu anderen Herstellungen müssen die Säuren hierbei nicht teilneutralisiert werden, da pH-Wert und Abbaureaktionen während des relativ kurzen Erhitzens nicht entscheidend sind.

Je nach Art des Vernetzungsmittels und des gewünschten Vernetzungsgrades (bzw. der Gelstärke), werden 0,05 bis 0,2 Mol, bezogen auf ein Mol Polysaccharid-Derivat, für die Durchführung benötigt.

Zuerst wird der Vernetzer in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge teilneutralisiert (Option). Die Vernetzerlösung wird mit entsprechender Menge an Carboxymethyl-Derivat zu einem homogenen Teig vermischt. Vorteilhaft ist eine Verknetung mit einer dafür geeigneten Apparatur (z. B. Knetter, leistungsstarke Mischer etc.). Der Wasseranteil im Teig sollte 20–50% betragen, vorzugsweise sind 35–40% Wasseranteil zu verwenden. Die Vermischungs- bzw. Verknetungsdauer beträgt je nach Wasseranteil und Mischintensität 5–60 Minuten, vorzugsweise 20 Minuten.

Der Teig wird in eine vorgeheizte Reaktionsapparatur eingebracht. Prinzipiell sind hierfür alle Apparaturen geeignet, die eine schnelle Wärmeübertragung auf den Teig und somit eine schnelle Verdampfung des Wassers ermöglichen. Einsetzbar sind Walzentrockner, leistungsstarke Umlufttrockenöfen, Mikrowellenöfen, Waffeleisen, Trommeltrockner, mantelbeheizte leistungsstarke Mischer usw. Bei Verwendung von Trommeltrocknern und Mixern werden teilweise sehr feinkörnige Produkte erhalten (Kornfraktionen sind kleiner als 150 µm), so daß die Vermahlung entfällt aber die Produktanwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden. Die Temperatur sollte während der Herstellung bei 110–170°C liegen. Bei höheren Temperaturen wurden aber zu starke gelb-braune Verfärbungen und schlechtere Eigenschaften beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen ist die Verweilzeit in der Reaktionsapparatur zu lang. Vorzugsweise sollte eine Temperatur von 130–160°C gewählt werden. Dies wurde auch durch thermogravimetrische Untersuchungen bestätigt.

Um eine schnelle Verdampfung des Teigwassers zu ermöglichen, sollte die Teigfläche möglichst groß gestaltet werden (z. B. durch ausrollen). Je nach anfänglichem Wassergehalt, vorgegebener Temperatur und eingesetzter Teigoberfläche, ist das Produkt nach 10–50 Minuten hergestellt. Bei einer Teigfläche von ca. 250 cm<sup>2</sup> (ca. 30 g) und einer Temperatur von 150°C ist das Produkt nach 20–30 Minuten hergestellt. Bei den Guaran-Derivaten ist Fertigstellung nach ca. 40 Minuten erfolgt.

Durch den Einsatz von Mikrowellenöfen ist die Herstellung wesentlich kürzer, erfordert aber eine ausreichende Erfahrung in der Handhabung und Durchführung. Beispielsweise ist das Produkt nach ca. 100 Sekunden fertiggestellt und nach ca. 120 Sekunden Behandlungszeit kann es unbrauchbar sein; bei Verwendung einer HF-Ausgangsleistung von 500 W und einer Frequenz von 2450 MHz.

Nachdem das Produkt trocken ist (Ende der Reaktion) erzielt ein weiteres Erhitzen keine besonderen Vorteile (z. B. bessere Produkteigenschaften). Durch das schnelle Verdampfen des Wassers bläht sich das Produkt auf, wobei es sehr porös wird (was die schnelle Aufnahmegeschwindigkeit durch die Kapillarkräfte in den Poren erklärt; dieses ist aus REM-Aufnahmen ableitbar). Die Aufblähung ist um so stärker, je mehr Wasser eingesetzt wurde.

Das fertige Produkt in fester Form wird zerkleinert, gemahlen und gesiebt. Die Kornfraktion 200–500 µm wird für die Absorptionsprüfungen verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt in den beschriebenen Ausführungsformen zu Produkten, die noch einen gewissen wasserlöslichen Anteil enthalten; bei den meisten Produkten ist dieser bei 10–15%, manchmal über 30%. Für viele Verwendungszwecke stört dieser Anteil nicht, so daß sich ein Entfernen der wasserlöslichen Anteile meistens erübrigt. In

einigen Fällen der weiteren Verwendung dieser saugfähigen Produkte ist der wasserlösliche Anteil sogar vorteilhaft, da er seine Haftfestigkeit beispielsweise auf Polysaccharid-Unterlagen oder -Oberflächen erhöht (Zellstoffe, Cellulose-Faser oder -Filme, oder Stärke-Folien). Sollte der wasserlösliche Anteil stören, so kann er mit verschiedenen Waschverfahren entfernt werden. In den meisten Fällen führt die Entfernung der wasserlöslichen Anteile auch zu besseren Absorptionseigenschaften. Dieses Verhalten ist verständlich, da die Absorptionsergebnisse auf ein Gramm Produkt bezogen werden und bei den technischen Produkten mit löslichen Anteilen die gesamte Einwaage berücksichtigt wird, obwohl die löslichen Anteile nichts zur Absorptionskapazität beitragen. Vorteilhaft bei der Auswaschung der löslichen Anteile haben sich Wasser oder wäßrig-organische Lösemittel gezeigt. Bei Verwendung von voll entsalztem Wasser zur Auswaschung muß aber mit einem erheblichen Überschuß an Wasser gegenüber dem Absorber gerechnet werden. Üblicherweise muß auf ein Kilogramm Produkt ca. 50–100 Liter Wasser eingesetzt werden. Der Waschprozeß wird durch Rühren des gequollenen Produktes in der Waschflüssigkeit mit anschließender Filtration durchgeführt. Vorzugsweise eignet sich hierzu ein Trommelfilter, wobei das Washwasser am leichtesten durch Zentrifugation abgetrennt wird.

Durch gängige Trennverfahren (z. B. Umkehrosmose) kann das Washwasser wieder von den löslichen Anteilen gereinigt und wiederverwendet werden. Die Abgetrennten löslichen Anteile können als Ausgangsstoff wieder eingesetzt werden. Um die erheblichen Mengen Washwasser zu reduzieren, empfiehlt sich die Verwendung von organisch-wäßrigen Mischungen, vorzugsweise Methanol/Wasser, Ethanol/Wasser oder Aceton/Wasser. Damit wird die Quellung des Produktes erheblich reduziert und auf ein Kilogramm Produkt werden nur ca. 5–10 Liter Waschmischung eingesetzt, wobei das Mischungsverhältnis vorzugsweise 50% beträgt.

#### Testmethoden

##### FSC (Free Swelling Capacity)

In einen handelsüblichen Teebeutel werden 0,2–0,25 g Produkt eingewogen. Das offene Ende des Teebeutels wird verschweißt und der Teebeutel wird in eine Fotoschale mit einer 0,9%igen NaCl-Lösung gelegt. Der Teebeutel wird kurz angedrückt, damit es durch die Flüssigkeit von allen Seiten benetzt wird. Die Testzeit beträgt eine Stunde. Anschließend läßt man den Teebeutel 5 Minuten, an einer Wäscheklammer hängend, abtropfen. Der Teebeutel wird danach gewogen (Angaben in Gramm, g) und der Absorptionswert bestimmt:

$$\text{FSC in } \frac{\text{g (NaCl - Lösung)}}{\text{g (Produkt)}} = \frac{\text{Auswaage (Teebeutel) - Teebeutelblindwert}}{\text{Einwaage}} \quad 30$$

##### CRC (Centrifuge Retention Capacity)

Der Teebeutel aus der FSC-Bestimmung wird in einer handelsüblichen Wäscheschleuder (bei einem Innenraumdurchmesser von 24 cm) 3 Minuten bei 2800 Upm geschleudert, was einer 26,6fachen Erdbeschleunigung entspricht. Das zentrifugierte Produkt wird anschließend gewogen. Die Berechnung erfolgt analog der oben angegebenen Formel.

##### Absorption Unter Last (Absorption Under Load, AUL)

Bei diesem Testverfahren werden runde Kunststofföpfchen ( $d = 2,985 \text{ cm}$ ) verwendet, die an einem Ende offen und am anderen Ende mit einem Netz (Maschenweite 100–150  $\mu\text{m}$ ) abgeschlossen sind. In diese Töpfchen wird das Produkt eingewogen und gleichmäßig auf dem Netz verteilt. Die Einwaage des Produktes bei zwei Prüfungen beträgt 0,05 g und 0,4 g, da festgestellt wurde, daß sich der AUL-Wert mit zunehmender Einwaage verschlechtert. Die übliche Einwaage beträgt 0,15 g. Dieses Phänomen ist nicht auf Fehler zurückzuführen, sondern auf das Verhalten der Gelpartikel unter Druck: Bei höheren Einwaagen sind mehrere Partikelschichten vorhanden, die übereinander liegen. Durch den äußeren Druck während der Absorption ist ein enger Kontakt zwischen den Schichten vorhanden und somit auch ein guter Flüssigkeitstransport. Jedoch dringen die geligen Partikel ineinander ein, so daß nicht immer eine isolierte Quellung des einzelnen Kornes gegeben ist. Bei geringen Einwaagen können sich die Körnchen isoliert auf der Netzfläche verteilen und freier quellen, so daß ein höherer AUL-Wert erhalten wird. Dieses Phänomen ist bei allen Absorbentien mehr oder weniger stark ausgeprägt (auch bei den synthetischen). Auch bei hohen Gelstärken ist dieser Effekt zu beobachten, da scheinbar das Ineinanderdringen unvermeidbar ist. Es handelt sich hierbei nicht um ein Gelblocking, da alle Schichten oder Körner nach dem Test gequollen vorliegen.

Auf das Produkt wird nach der Einwaage eine mit dem Töpfchenrand abschließende kleine Kunststoffscheibe ( $d = 2,985 \text{ cm}$ ;  $m = 7,59 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ ) gelegt und mit einem zylindrischen Metallstück ( $m = 316 \text{ g} \pm 0,24 \text{ g}$ ) beschwert. Das Tara-Gewicht (Töpfchen mit Scheibe, ohne Metallstück) und Einwaage werden gewogen. In eine Fotoschale wird eine Glasfritte gelegt. Die Fritte wird mit einem Filterpapier (mit der gleichen Größe) versehen. In die Fotoschale wird soviel 0,9%ige NaCl-Lösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Oberfläche der Fritte abschließt.

Anschließend werden auf die vorbereiteten Fritten die Töpfchen gestellt. Die Testzeit beträgt eine Stunde bei einem Testdruck von 4550 Pa (oder 0,66 psi oder 46,3  $\text{g/cm}^2$  bzw. 300  $\text{g/in}^2$ ). Dann wird das Metallstück abgenommen und die Töpfchen (Töpfchen + Kunststoffscheibe + gequollenes Produkt) gewogen:

$$\text{AUL in } \frac{\text{g (NaCl - Lösung)}}{\text{g (Produkt)}} = \frac{\text{Auswaage - (Tara + Einwaage)}}{\text{Einwaage}} \quad 65$$

# DE 196 54 745 A 1

## Gelstärke (Speichermodul $G'$ )

Die Gelstärke  $G'$  der gequollenen Absorber wurde in Anlehnung an US-PS Re 32 649 (bzw. EP 02 05 674) bestimmt.

- 5     – Gerät: Rheometer CSL 100, TA Instruments Ltd. (Leatherhead, Surrey, KT22 7UQ, England)  
       – Meßbedingungen: Kegel-Platte-System, Kegel­durchmesser 2 cm, Winkel 2°, Temperatur 25°C, Frequenz 1 Hz, vorgegebene Deformation = 2%.

Bei diesem Test handelt es sich um einen Oszillationsversuch mit vorgegebener Deformation des Gels. Die Einhaltung der Deformationsvorgabe ist sehr wichtig, da es sich hierbei um einen linear viskoelastischen Bereich handelt. Bei Anwendung von größeren Deformationen (z. B. mehr als 10%) würde das Gel irreversibel zerstört werden und die Werte wären nicht reproduzierbar (da der linear viskoelastische Bereich in den nicht-linearen Bereich übergehen würde; s. auch Ausführungen in W.-M. Kulicke Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, S. 90, Abschn. 2.2.1, Hühig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York 1986).

- 15    Hierbei werden gleichzeitig die erforderliche oszillierende Schubspannung  $\sigma$ , die Gelstärke (oder Speichermodul)  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  bzw. der  $\tan(\delta)$ -Wert ermittelt. Die Schubspannung  $\sigma$  gibt an, wieviel Kraft notwendig ist, um das Gel bei dem vorgegebenen Faktor zu deformieren. Über den Speichermodul wird die Gelstärke erhalten. Mit Hilfe des  $\tan(\delta)$ -Wertes ( $= G''/G'$ ) wird ermittelt, ob das Gel elastische Eigenschaft oder viskos-fließende Eigenschaft aufweist (bei einem  $\tan(\delta) < 1$  ist das Gel elastisch und einem  $\tan(\delta) > 1$  ist es viskos fließend). Anschaulich dargestellt ist das Gel "glibberig", wenn hierbei die resultierende Schubspannung  $\sigma < 10$  Pa und das  $G' < 100$  Pa. Andererseits ist das Gel (sehr) fest, wenn  $\sigma > 100$  Pa und  $G' > 5000$  Pa sind.

## Unlösliche Anteile (UA)

- 25    Die unlöslichen Anteile geben einen direkten Hinweis auf den vernetzten Anteil des Polysaccharides. Zur Prüfung der UA wird ein Glasfildertigel (Gr. 2) benutzt.

In ein Becherglas werden ca. 1 g genau eingewogen und mit 300 ml bidestilliertem Wasser versetzt. Die Lösung wird 30 Minuten gerührt. Danach läßt man die Lösung 5 Minuten stehen, wobei sich das Gel absetzt und eine überstehende Lösung sich bildet. Die überstehende Lösung wird über den Glasfildertigel abdekantiert und das verbleibende Gel mit 300 ml frischem bidestillierten Wasser aufgefüllt. Es wird weitere 30 Minuten gerührt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt.

- 30    Zuletzt wird die gesamte Lösung filtriert. Das Becherglas wird noch mit 100 ml bidest. Wasser ausgewaschen und diese Waschflüssigkeit ebenfalls über den selben Glasfildertigel filtriert. Der Glasfildertigel mit gequollener Probe wird 6 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 120°C getrocknet. Danach wird der Glasfildertigel auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen:

$$UA = \frac{\text{Auswaage} - \text{Tiegel}}{\text{Einwaage}} \cdot 100 \%$$

40

Auswirkungen der Waschkhäufigkeit auf die unlöslichen Anteile UA (in %) zweier Proben

Häufigkeit:	1x	2x	3x
Probe 1:	82,1 (98,2)	80,4 (96,2)	80,2 (95,9)
Probe 2:	78,3 (95,0)	75,8 (92,0)	75,7 (91,9)

- 55    Die Angaben in Klammern (UA') beziehen sich auf den unlöslichen Anteil des benutzten Stärkederivates, denn die Vernetzung vollzieht sich nur an dem Stärkederivat.

## Beispiel zu UA und UA'

- 60    Bei Probe 1 wurden Citronensäure und Carboxymethylstärke (CMS01) als Ausgangsmaterial zur Vernetzung eingesetzt. Der Anteil der Citronensäure an der Trockenmasse betrug 12,3%, der CMS01-Anteil war 83,6% und der Rest von 4,1% entfiel auf NaCl (als Verunreinigung von CMS01). Da der Vernetzungsgrad im Normalfall gering ist (bzw. sein sollte; ca. 1–5%) und NaCl keine Rolle spielt, kann lediglich die CMS01 die unlöslichen Anteile ausmachen. D.h. bei dieser vernetzten Probe sind ohnehin 16,4% (12,3%+4,1%) lösliche Anteile vorhanden. Es werden nur die übrigen 83,6% der Probe auf Unlöslichkeit untersucht. Bei Ermittlung von 82,1% an unlöslichen Anteilen UA der gesamten Probe, sind 98,2% (= UA') der CMS01 unlöslich geworden (98,2% = 82,1/83,6 · 100%). Diese Betrachtungsweise ist mehr theoretischer Natur, da mit dieser Angabe ein direkter Hinweis auf den Vernetzungsgrad der CMS gewonnen wird.

# DE 196 54 745 A 1

## Bestimmung des Vernetzergehaltes

Hierbei wurden der Anteil des gebundenen Vernetzers in dem purum Produkt bestimmt, wobei der Anteil in Milligramm Vernetzer pro Gramm Produkt erfolgte. Diese titrimetrische Bestimmung mit Kupfersulfat erfolgt gemäß der Vorschrift in:

H. Klaushofer, E. Berghofer, R. Pieber, Stärke/Starch, Vol. 31, S. 259–261, 1979.

5

## Ausgangsstoffe

Es werden hierbei die üblichen Kurzbezeichnungen mit einer Kennziffer für den entsprechenden Substitutionsgrad verwendet, z. B.:

10

CMS01 = Carboxymethylstärke mit DS = 0,1

CMS07 = Carboxymethylstärke mit DS = 0,7

CMC12 = Carboxymethylcellulose mit DS = 1,2

15

CMG15 = Carboxymethylguaran mit DS = 1,5

CMAp12 = Carboxymethylamylopektin mit DS = 1,2.

## Bezugsquellen

20

– CMS01 – Emsize CMS 60, Emsland-Stärke GmbH (49820 Emlichheim).

– Andere CMS – Hergestellt nach der Methode von: J.W. Sloan, C.L. Mehlretter, F.R. Senti, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 7, S. 156–158, 1962.

– CMC12 ( $M_w = 250\,000$  g/mol) – Aldrich Chemical Company, Inc., (Milwaukee, WI 53233 USA).

– CMG15 – Meyhall Chemical AG (CH-8280 Kreuzlingen).

25

– Gum Guar, Gum Ghatti, Gum Tragacanth (Tragant), Gum Karaya Sigma Chemical Co., (St. Louis, MO 63178 USA).

– Andere Polysaccharide in Biochemika-Qualität und organische Säuren in p.a.-Qualität – Fluka Chemie AG (CH-9470 Buchs).

– Vergleichsprobe 1 (V1): FAVOR® SXM (Vernetztes Polyacrylat, Hergestellt von der Chemischen Fabrik Stockhausen, Krefeld).

30

– Vergleichsprobe 2 (V2):  $\tau$ -Carrageenan (Biochemika, Art.-Nr. 22045, Fluka).

## Herstellungsbeispiele

35

Alle nachfolgenden Proben in den Beispielen wurden nach dem gleichen Prinzip hergestellt: Auflösung des Vernetzers in entsprechender Wassermenge, Zugabe des Derivates und anschließender Vermischung bzw. Verknetung (10 Minuten), 20 Minuten erhitzen bei 150°C und einer Teigfläche von 250 cm<sup>2</sup> in einem Waffeleisen (oder im Umlufttrockenofen mit gleichen Resultaten), Vermahlung und Absiebung auf 200–500  $\mu$ m; dieses Produkt wird nachfolgend als Technisches Produkt bezeichnet. Der Rest der Absiebung wird zwei Mal mit einem Überschuß Wasser (auf 1 g werden 100 ml Wasser verwendet) gewaschen, filtriert und bei 120°C 4 Stunden (je nach Wassergehalt) im Umluftrockenschrank getrocknet. Ist das Gel sehr stark gequollen, so empfiehlt sich ein Zentrifugieren oder eine Druckfiltration des Gels. Dieses Produkt wird Purum Produkt genannt.

40

## Beispiel 1

45

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,118 g Citronensäure und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 2

50

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,677 g Citronensäure und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 3

55

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,957 g Citronensäure und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 4

60

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,246 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 5

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,87 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 6

65

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 2,181 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser.

# DE 196 54 745 A 1

## Beispiel 7

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 4,269 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 16,2 g Wasser.

## 5 Beispiel 8

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 5,337 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 16,2 g Wasser.

## 10 Beispiel 9

Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 6,404 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 16,2 g Wasser.

## Beispiel 10

15 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,118 g Citronensäure und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 11

20 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,677 g Citronensäure und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 12

25 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,246 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 13

30 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 1,87 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 14

35 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 4,269 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 15

40 Produkt hergestellt aus 30 g CMS01, 6,404 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 16,2 g Wasser. Der fertige Teig wurde 18 Stunden verschlossen stehengelassen.

## Beispiel 16

45 Produkt hergestellt aus 20 g CMS07, 0,615 g Citronensäure und 10,8 g Wasser.

## Beispiel 17

Produkt hergestellt aus 20 g CMS07, 0,923 g Citronensäure und 10,8 g Wasser.

## 50 Beispiel 18

Produkt hergestellt aus 20 g CMS01, 0,686 g Natriumdihydrogencitrat und 10,8 g Wasser.

## 55 Beispiel 19

Produkt hergestellt aus 20 g CMS01, 1,028 g Natriumdihydrogencitrat und 10,8 g Wasser.

## Beispiel 20

60 Produkt hergestellt aus 20 g CMS01, 2,348 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10,8 g Wasser.

## Beispiel 21

65 Produkt hergestellt aus 20 g CMS01, 3,522 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10,8 g Wasser.



# DE 196 54 745 A 1

## Beispiel 22

Produkt hergestellt wie in Beispiel 18, jedoch wurde das gemahlene Produkt nochmals mit 10,8 g Wasser versetzt und wieder nach dem gleichen Verfahren verarbeitet, um festzustellen, ob eine nochmalige Anfeuchtung und Erhitzen lohnend ist.

5

## Beispiel 23

Produkt hergestellt wie in Beispiel 20, jedoch wurde das gemahlene Produkt nochmals mit 10,8 g Wasser versetzt und wieder nach dem gleichen Verfahren verarbeitet, um festzustellen, ob eine nochmalige Anfeuchtung und Erhitzen lohnend ist.

10

## Beispiel 24

Produkt hergestellt wie in Beispiel 4, jedoch wurde das gemahlene Produkt nochmals mit 16,2 g Wasser versetzt und wieder nach dem gleichen Verfahren verarbeitet, um festzustellen, ob eine nochmalige Anfeuchtung und Erhitzen lohnend ist.

15

## Beispiel 25

Produkt hergestellt wie in Beispiel 24, um festzustellen, ob sich die Wiederholungsprozedur reproduzierbar gestalten läßt und die Eigenschaften ähnlich ausfallen.

20

## Beispiel 26

Produkt hergestellt aus 20 g CMAp12, 0,578 g Natriumdihydrogencitrat und 10,8 g Wasser.

25

## Beispiel 27

Produkt hergestellt aus 20 g CMAp12, 1,98 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10,8 g Wasser.

30

## Beispiel 28

Produkt hergestellt aus 20 g CMAp12, 1,164 g Natriumdihydrogencitrat und 10,8 g Wasser.

35

## Beispiel 29

Produkt hergestellt aus 15 g CMAp04, 1,8 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

## Beispiel 30

Produkt hergestellt aus 15 g CMAp04, 3,7 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

40

## Beispiel 31

Produkt hergestellt aus 15 g CMC12, 0,402 g Citronensäure und 16,2 g Wasser.

45

## Beispiel 32

Produkt hergestellt aus 15 g CMC12, 0,448 g Natriumdihydrogencitrat und 16,2 g Wasser.

50

## Beispiel 33

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 15 g CMS01 und 1,5 g Xanthan, 2,3 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

55

## Beispiel 34

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 15 g CMS01 und 3,5 g Xanthan, 2,6 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

60

## Beispiel 35

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 15 g CMS01 und 1,5 g Alginsäure (Na-Salz), 2,3 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

65

# DE 196 54 745 A 1

## Beispiel 36

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 15 g CMS01 und 3,5 g Alginsäure (Na-Salz), 2,6 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 10 g Wasser.

## Beispiel 37

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Guaran, 1,2 g Natriumdihydrogencitrat und 33,1 g Wasser.

## Beispiel 38

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Guaran, 3,6 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 36,9 g Wasser.

## Beispiel 39

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Tragant, 1,2 g Natriumdihydrogencitrat und 36,9 g Wasser.

## Beispiel 40

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Tragant, 3,7 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 37 g Wasser.

## Beispiel 41

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Karaya, 1,2 g Natriumdihydrogencitrat und 36,9 g Wasser.

## Beispiel 42

Produkt hergestellt aus einer Mischung mit 20 g CMS01 und 4,6 g Karaya, 3,7 g Dinatriumhydrogencitrat-Hydrat und 37 g Wasser.

Die nachfolgenden Proben in den Beispielen wurden nach dem gleichen Schema hergestellt: Auflösung des Vernetzers in entsprechender Wassermenge, Zugabe des Derivates und anschließend-er Vermischung bzw. Verknetung (10 Minuten). Der zusammengerollte Teig (Durchmesser: ca. 4–5 cm) wurde in einem handelsüblichen Mikrowellenofen, mit einer seitlichen Strahlungsquelle und Drehteller, 90–100 Sekunden behandelt, bei einer HF-Ausgangsleistung von 500 W und einer Frequenz von 2450 MHz. Der Teig blähte sich auf das doppelte Volumen aus und man erhielt nach der Behandlungsdauer ein trockenes Produkt, das wie bei den obigen Beispielen aufgearbeitet wurde.

## Beispiel 43

Produkt hergestellt aus 20 g CMS07, 0,615 g Citronensäure und 10,8 g Wasser.

## Beispiel 44

Produkt hergestellt aus 20 g CMS07, 0,615 g Citronensäure und 10,8 g Wasser (Wiederholung des Beispiels 43).

## Beispiel 45

Produkt hergestellt aus 20 g CMS07, 0,923 g Citronensäure und 10,8 g Wasser.

## Erläuterungen

### Tabelle 1 und 2

Spalte 1: Beispiel-Nummer

Spalte 2: Eingesetztes Carboxymethyl-Derivat

Spalte 3: Verwendeter Vernetzer (CiS=Citronensäure; NaCiS=Natriumdihydrogen-citrat; Na<sub>2</sub>CiS=Dinatriumhydrogen-citrat)

Spalte 4: Molares Verhältnis F von Vernetzer und Polysaccharid-Derivat

Spalte 5: FSC vom technischen Produkt

Spalte 6: CRC vom technischen Produkt

Spalte 7: AUL vom technischen Produkt. Zahlenwerte mit doppelter Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,6 g (ohne Klammer) und 0,05 g (mit Klammer). Zahlenwerte mit einfacher Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,15 g

Spalte 8: Unlösliche Anteile in % vom technischen Produkt

# DE 196 54 745 A 1

Spalte 9: Unlösliche Anteile in % bezogen auf das Polysaccharid-Derivat	
Spalte 10: Schubspannung für 2% Deformation der gequollenen technischen Probe	
Spalte 11: Speichermodul $G'$ in Pa der gequollenen technischen Probe	
Spalte 12: Verlustwinkel $\delta$ bzw. $\tan(\delta)$ der gequollenen technischen Probe	
Spalte 13: FSC des purum Produktes	5
Spalte 14: CRC des purum Produktes	
Spalte 15: AUL des purum Produktes. Zahlenwerte mit doppelter Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,6 g (ohne Klammer) und 0,05 g (mit Klammer). Zahlenwerte mit einfacher Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,15 g	
Spalte 16: Gebundener Vernetzer in Milligramm pro Gramm purum Produkt	10
Spalte 17: Schubspannung in Pa für 2% Deformation der gequollenen purum Probe	
Spalte 18: Speichermodul $G'$ in Pa der gequollenen purum Probe	
Spalte 19: Verlustwinkel $\delta$ bzw. $\tan(\delta)$ der gequollenen purum Probe.	

Abkürzungen	15
-------------	----

entf. = entfällt (Bestimmung entfällt hierbei)	
n.b. = nicht bestimmt (Bestimmung nicht durchgeführt)	
n. mögl. = nicht möglich (Bestimmung nicht möglich)	
$\infty$ = unendlich (Wert ist unendlich und nicht bestimmbar).	20

## Tabelle 3

Spalte 1: Beispiel-Nummer	
Spalte 2: Eingesetztes Carboxymethyl-Derivat	25
Spalte 3: Anteil des Carboxymethyl-Derivates in der Polysaccharid-Mischung	
Spalte 4: Zusätzlich zugemischtes Polysaccharid	
Spalte 5: Anteil des zusätzlichen Polysaccharides in der Polysaccharid-Mischung	
Spalte 6: Verwendeter Vernetzer (CiS=Citronensäure; NaCiS=Natriumdihydrogen-citrat; $\text{Na}_2\text{CiS}$ =Dinatriumhydrogen-citrat)	30
Spalte 7: Molares Verhältnis F von Vernetzer und Polysaccharid-Derivat	
Spalte 8: FSC vom technischen Produkt	
Spalte 9: CRC vom technischen Produkt	
Spalte 10: AUL vom technischen Produkt. Zahlenwerte mit doppelter Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,6 g (ohne Klammer) und 0,05 g (mit Klammer). Zahlenwerte mit einfacher Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,15 g	35
Spalte 11: Unlösliche Anteile in % vom technischen Produkt	
Spalte 12: Unlösliche Anteile in % bezogen auf das Polysaccharid-Derivat	
Spalte 13: Schubspannung für 2% Deformation der gequollenen technischen Probe	
Spalte 14: Speichermodul $G'$ in Pa der gequollenen technischen Probe	40
Spalte 15: Verlustwinkel $\delta$ bzw. $\tan(\delta)$ der gequollenen technischen Probe	
Spalte 16: FSC des purum Produktes	
Spalte 17: CRC des purum Produktes	
Spalte 18: AUL des purum Produktes. Zahlenwerte mit doppelter Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,6 g (ohne Klammer) und 0,05 g (mit Klammer). Zahlenwerte mit einfacher Angabe beziehen sich auf eine Einwaage von 0,15 g	45
Spalte 19: Schubspannung in Pa für 2% Deformation der gequollenen purum Probe	
Spalte 20: Speichermodul $G'$ in Pa der gequollenen purum Probe	
Spalte 21: Verlustwinkel $\delta$ bzw. $\tan(\delta)$ der gequollenen purum Probe.	50

## Abkürzungen

entf. = entfällt (Bestimmung entfällt hierbei)	
n.b. = nicht bestimmt (Bestimmung nicht durchgeführt)	
n. mögl. = nicht möglich (Bestimmung nicht möglich)	55
$\infty$ = unendlich (Wert ist unendlich und nicht bestimmbar).	

60

65

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Bsp.	CM-Derivat	Vernetzer	F=V/PS	Technisches Produkt				Schubsp.		f=1 Hz, T=25 °C		Purum Produkt		mg(V)/g(CM)		Schubsp.	f=1 Hz, T=25 °C	
Nr.				FSC	CRC	AUL	UA	UA'	2% Deform.	G'	tan(δ)	FSC	CRC	AUL		2% Deform.	G'	tan(δ)
				[g/g]	[g/g]	[g/g]	[%]	[%]	[Pa]	[Pa]	= G'/G'	[g/g]	[g/g]	[g/g]		[Pa]	[Pa]	= G'/G'
1	CMS01	ClS	0.04	13	8	7	84.4	92.4	238	11900	0.11	14	9	10	3.5	204	10150	0.07
10	CMS01	ClS	0.04	10	7	8	85.9	94.0	375	18600	0.12	11	7	10	3.8	290	14500	0.07
11	CMS01	ClS	0.06	9	5	7	85.7	95.8	810	40200	0.17	8	5	9	4.2	n.mögl.	∞	∞
2	CMS01	ClS	0.06	10	5	8	85.4	95.4	585	29000	0.14	11	6	10	4.1	670	34000	0.08
3	CMS01	ClS	0.07	9	4	8	85.3	96.3	730	36000	0.16	10	5	9	5.1	n.mögl.	∞	∞
4	CMS01	NaClS	0.04	16	12	4	63.2	69.5	24	1200	0.24	10	9	3	2.3	n.b.	n.b.	n.b.
24	CMS01	NaClS	0.04	13	11	4	n.b.	n.b.	22	1100	0.12	18	13	8	n.b.	64	3180	0.08
25	CMS01	NaClS	0.04	12	10	5	n.b.	n.b.	20	990	0.14	17	12	8	n.b.	63	3160	0.07
12	CMS01	NaClS	0.04	16	11	6	81.0	89.1	58	2800	0.10	15	12	4	2.1	n.b.	n.b.	n.b.
13	CMS01	NaClS	0.06	11	9	7	83.4	93.8	240	12050	0.12	15	11	8	4	94	4700	0.07
5	CMS01	NaClS	0.06	14	10	8	78.9	88.8	112	5570	0.13	20	17	6	2.7	48	2400	0.08
6	CMS01	NaClS	0.07	13	9	7	78.1	88.9	169	8400	0.13	13	9	9	3.7	156	7800	0.06
7	CMS01	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	13	10	7	70.6	85.0	66	3300	0.11	10	9	3	3.5	1.7	94	0.16
14	CMS01	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	13	8	6	78.0	93.9	119	5920	0.10	22	20	4	2.9	n.b.	n.b.	n.b.
8	CMS01	Na <sub>2</sub> ClS	0.13	11	7	6	74.1	92.1	135	6700	0.10	22	20	4	3.9	10.5	530	0.09
15	CMS01	Na <sub>2</sub> ClS	0.15	10	7	6	74.5	95.5	295	14800	0.11	16	13	6	5.7	52	2650	0.08
9	CMS01	Na <sub>2</sub> ClS	0.15	10	6	5	72.8	93.3	205	10200	0.11	22	20	5	5.1	n.b.	n.b.	n.b.
16	CMS07	ClS	0.04	18	14	10	73.1	79.5	71	2710	0.84	21	17	19(10)	4	234	11640	0.14
17	CMS07	ClS	0.06	17	12	11	85.9	86.0	236	2150	1.81	20	16	14	4.3	358	17250	0.27
18	CMS07	NaClS	0.04	21	18	8	61.8	67.4	32	1530	0.37	26	21	11	2.3	47	2300	0.21
22	CMS07	NaClS	0.04	22	19	6	51.4	56.1	28	1250	0.51	27	21	15	n.b.	47	2310	0.15
19	CMS07	NaClS	0.06	20	15	10	73.1	81.3	61	2740	0.51	22	18	15	2.4	135	6740	0.12
20	CMS07	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	19	15	7	59.3	69.8	48	2210	0.42	24	18	12	2.8	60	2910	0.22
23	CMS07	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	21	15	9	66.7	76.8	52	2420	0.41	23	18	22(7)	n.b.	78	3850	0.17
21	CMS07	Na <sub>2</sub> ClS	0.15	17	13	8	66.6	85.1	76	3470	0.45	22	16	20(9)	3.1	155	7600	0.18

Tabelle2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Bsp.									Schubsp.	f=1 Hz, T=25 °C		Purum Produkt				Schubsp.	f=1 Hz, T=25 °C	
Nr.	CM-Derivat	Vernetzer	F=V/PS	FSC [g/g]	CRC [g/g]	AUL [g/g]	UA [%]	UA' [%]	2% Deform. [Pa]	G' [Pa]	tan(δ) = G'/G''	FSC [g/g]	CRC [g/g]	AUL [g/g]	mg(V)/g(CM)	2% Defom. [Pa]	G' [Pa]	tan(δ) = G'/G''
29	CMAp04	Na <sub>2</sub> CiS	0.1	17	12	12	81.6	96.6	n.b.	n.b.	n.b.	20	17	15	1.5	205	10100	0.12
30	CMAp04	Na <sub>2</sub> CiS	0.2	14	12	10	70.2	92.4	n.b.	n.b.	n.b.	17	14	12	2.9	n.b.	n.b.	n.b.
26	CMAp12	NaCiS	0.04	33	25	10	6.2	6.7	n.b.	n.b.	n.b.	31	28	11	n.b.	n.b.	n.b.	r.b.
28	CMAp12	NaCiS	0.08	26	15	11	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	24	14	15(5)	n.b.	90	3860	0.61
27	CMAp12	Na <sub>2</sub> CiS	0.1	26	21	11	29.3	33.9	22	950	0.62	27	21	23(5)	n.b.	61	2820	0.42
31	CMC12	CiS	0.04	17	15	n.mögl.	n.mögl.	n.mögl.	21	1100	0.24	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
32	CMC12	NaCiS	0.04	20	18	n.mögl.	n.mögl.	n.mögl.	3	150	0.35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
V1	FAVOR			41	27	25	entf.	89.1	111	5540	0.07	41	27	26	entf.	111	5540	0.07
V2	l-Carrageenan			n.mögl.	n.mögl.	n.mögl.	n.mögl.	100	2.6	135	0.35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
43	CMS07	CiS	0.04	23	18	5(2)	n.b.	n.b.	34	1700	0.20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
44	CMS07	CiS	0.04	22	17	6(3)	58.7	63.8	35	1740	0.24	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
45	CMS07	CiS	0.06	21	13	11(4)	72.5	80.2	82	3900	0.32	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	r.b.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Bsp.	Ausgangsmischung																			
Nr.	CM-Derivat	Gew.-%	PS	Gew.-%	Vernetzer	F=V/PS	FSC	CRC	AUL	UA	UA'	Scubsp. 2% Deform.	f=1 Hz, T=25 °C G'	tan(δ) = G'/G''	FSC	CRC	AUL	Scubsp. 2% Deform.	G'	tan(δ) = G'/G''
36	CMS01	80	Guaran	20	NaClS	0.04	13	10	n.b.	63.7	86.9	170	8500	0.12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
38	CMS01	80	Guaran	20	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	13	10	n.b.	63.5	94.9	129	6400	0.13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
39	CMS01	80	Tragant	20	NaClS	0.04	11	7	n.b.	82.9	113.2	255	12700	0.09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
40	CMS01	80	Tragant	20	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	11	6	n.b.	74.9	112.4	246	12300	0.09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
41	CMS01	80	Karaya	20	NaClS	0.04	13	8	n.b.	79.0	107.7	200	9880	0.10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
42	CMS01	80	Karaya	20	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	11	7	n.b.	73.8	110.3	153	7700	0.10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
33	CMS01	90	Xanthan	10	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	n.b.	n.b.	n.b.	74.8	99.6	n.b.	n.b.	n.b.	16	14	10	155	7700	0.06
34	CMS01	80	Xanthan	20	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	n.b.	n.b.	n.b.	77.0	114.6	n.b.	n.b.	n.b.	14	13	12	n.b.	n.b.	n.b.
35	CMS01	90	Alginat	10	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	n.b.	n.b.	n.b.	61.7	82.0	n.b.	n.b.	n.b.	20	15	10	n.mögl.	∞	∞
36	CMS01	80	Alginat	20	Na <sub>2</sub> ClS	0.1	n.b.	n.b.	n.b.	60.6	90.2	n.b.	n.b.	n.b.	18	14	11	n.mögl.	∞	∞

1. Festes Absorptionsmittel für Wasser, wäßrige Lösungen und Körperflüssigkeiten, erhältlich durch Vernetzung eines ionischen carboxylgruppenhaltigen Polysaccharid-Derivats in Gegenwart von 10 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) Wasser bei 110–180°C. 5
2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei die eingesetzten Polysaccharid-Derivate einen durchschnittlichen Substitutionsgrad kleiner als 3, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 2,0, haben.
3. Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Vernetzungsmittel Dicarbon-, Tricarbon- oder Polycarbon-säuren eingesetzt wurden.
4. Absorptionsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Vernetzer in einer Konzentration von 0,001 bis 0,4 Mol (bezogen auf 1 Mol Polysaccharid-Derivat), bevorzugt 0,005 bis 0,2 Mol, eingesetzt wurden. 10
5. Absorptionsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Polysaccharid-Derivate neutralisierte oder teilneutralisierte Carboxymethyl- bzw. Carboxy-Derivate eingesetzt werden.
6. Absorptionsmittel nach Anspruch 5, wobei das Polysaccharid-Derivat sich von Stärke, Cellulose, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Amylose oder Amylopektin ableitet. 15
7. Absorptionsmittel nach Anspruch 5, wobei in Abwesenheit eines Vernetzers teilneutralisierte Polysaccharid-Derivate mit einem molaren Verhältnis der Säuregruppen (H-Form) zu freien Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) von 0,003 bis 0,2 eingesetzt wurden.
8. Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmittels nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein vollneutralisiertes ionisches Polysaccharid-Derivat mit einem Vernetzer oder ein teilneutralisiertes Polysaccharid-Derivat ohne Vernetzer in Gegenwart einer Wassermenge von 10 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das Polysaccharid-Derivat) vermischt werden und im Anschluß daran 10–50 min bei 110 bis 180°C eine Vernetzung durchgeführt wird. 20
9. Verwendung des Absorptionsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen, insbesondere von wäßrigen Körperflüssigkeiten, wie Urin oder Blut, in absorbierenden Erzeugnissen für hygienische und medizinische Zwecke. 25
10. Verwendung eines Absorptionsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen und/oder wäßrigen Dispersionen in Verpackungsmaterialien, Pflanzenkulturgefäßen oder Kabelummantelungen.
11. Verwendung eines Absorptionsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Aufnahme und/oder Zurückhaltung von Wasser und/oder wäßrigen Lösungen und zur nachfolgenden gesteuerten Abgabe des absorbierten Wassers sowie ggf. der in wäßrigen Polysaccharid-Gel gelösten oder gebundenen Substanzen als Nähr- oder Wirkstoffe an eine Umgebung. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -